

10/552717

29.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

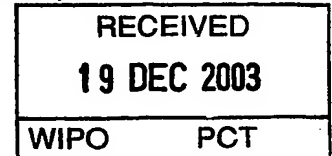
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-315894
[ST. 10/C]: [JP2002-315894]

出 願 人
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

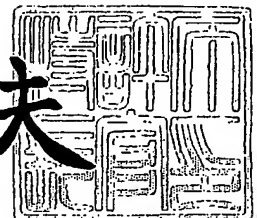
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 MS0648-P

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 18/28
C08J 07/04

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 横田 俊子

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 松永 哲広

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 高橋 進

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 松嶋 英明

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市鎌倉橋 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社
銅箔事業本部 銅箔事業部内

【氏名】 山本 拓也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 土橋 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111774

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 大輔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 079718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔並びにその誘電体層付銅箔を用いたキャパシタ層形成用の銅張積層板及びそのキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅箔の片面に誘電体層を備える誘電体層付銅箔において、当該誘電体層は、銅箔の片面上にスパッタリング蒸着法で形成した $0.5\mu\text{m}$ 厚さ以下の無機酸化物スパッタ膜であり、且つ、当該無機酸化物スパッタ膜に生成したピット状欠陥部をポリイミド樹脂で封孔したことを特徴とするキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔。

【請求項 2】 無機酸化物スパッタ膜は、酸化アルミニウム、酸化タンタル、チタン酸バリウムのいずれか若しくは 2 種以上を用いて形成されている請求項 1 に記載のキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔。

【請求項 3】 ポリイミド樹脂は、誘電体フィラーを含有するものである請求項 1 又は請求項 2 に記載のキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔。

【請求項 4】 キャパシタ層形成用の銅張積層板において、請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載のキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の銅箔層を下部電極形成層として用い、誘電体層上に上部電極形成層を備えることを特徴とした下部電極形成層／誘電体層／上部電極形成層の 3 層構成をもつ誘電体層付銅箔を用いたキャパシタ層形成用の銅張積層板。

【請求項 5】 キャパシタ層形成用の銅張積層板において、請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載のキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の銅箔層を下部電極形成層として用い、誘電体層上にバインダ金属層を備え、当該バインダ金属層上に、上部電極形成層を備えることを特徴とした下部電極形成層／誘電体層／バインダ金属層／上部電極形成層の 4 層構成をもつ誘電体層付銅箔を用いたキャパシタ層形成用の銅張積層板。

【請求項 6】 バインダ金属層は、コバルト、クロム、ニッケル、ニッケル-クロム合金、ジルコニウム、パラジウム、モリブデン、タンゲステン、チタン、アルミニウム、白金のいずれかである請求項 5 に記載の誘電体層付銅箔を用い

たキャパシタ層形成用の銅張積層板。

【請求項 7】 上部電極形成層は、銅、アルミニウム、銀、金のいずれかの成分を用いたものである請求項 4～請求項 6 のいずれかに記載の誘電体層付銅箔を用いたキャパシタ層形成用の銅張積層板。

【請求項 8】 請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載のキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の製造方法であって、

銅箔の片面にスパッタリング蒸着法を用いて、 $0.5\mu\text{m}$ 厚さ以下の無機酸化物スパッタ膜を形成し、

ポリイミド樹脂の電着塗装法により、当該無機酸化物スパッタ膜に生成したピット状欠陥部をポリイミド樹脂で埋設し封孔することを特徴としたキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の製造方法。

【請求項 9】 ポリイミド樹脂の電着塗装法は、ポリイミド電着液中に誘電体フィラーを含有させた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いるものであり、

誘電体フィラーには、平均粒径 D_{IA} が $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が 4.5 以下である略球形の形状をしたペロプスカイト構造を持つ誘電体粉末を用いるものであることを特徴とする請求項 8 に記載のキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の製造方法。

【請求項 10】 誘電体フィラー含有ポリイミド電着液中の誘電体フィラーの含有量が、 $50\text{g/l}\sim 350\text{g/l}$ である請求項 9 に記載のキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

キャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔並びにその誘電体層付銅箔を用いたキャパシタ層形成用の銅張積層板及びそのキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、プリント配線板、特に多層プリント配線板の内層部分に、銅張積層板を用いて回路形状を形成するのと同様の方法でキャパシタ構造を形成し、これを内蔵キャパシタとして使用することが一般化してきている。多層プリント配線板の内層部分にキャパシタ構造を形成することで、外層面に配していたキャパシタを省略することが可能となり、外層回路の微細化、高密度化が可能となり、表面実装部品数を減少させ、ファインピッチ回路を備えたプリント配線板の製造を容易なものとしてきた。

【0003】

銅張積層板を用いたキャパシタ構造は、所謂両面の各々の銅箔層とその両銅箔層の間に位置する誘電体層とからなる両面銅張積層板を用いて、その両面の銅箔層を所望の形状のキャパシタ電極にエッチング加工して、両面のキャパシタ電極に誘電体層を挟み込んだ状態のキャパシタ構造を目的位置に形成することにより行われる。

【0004】

そして、キャパシタは可能な限り大きな電気容量を持つことが基本的な品質として求められる。キャパシタの容量 (C) は、 $C = \epsilon \epsilon_0 (A/d)$ の式 (ϵ_0 は真空の誘電率) から計算される。従って、キャパシタ容量を増大させるためには、①キャパシタ電極の表面積 (A) を大きくする。②誘電体層の厚さ (d) を薄くする。③誘電体層の比誘電率 (ϵ) を大きくする。これらのいずれかの手法を採用すればよいことになる。従って、上記②の誘電体層の厚さ (d) を薄くするため、誘電体層をスパッタリング蒸着法、気相化学反応法等の所謂乾式法を採用して薄い被膜として形成する方法が採用されてきた。

【0005】

【特許文献1】

特開平10-27729号

【特許文献2】

特開2000-178793

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、スパッタリング蒸着法は、非常に薄い被膜を作製する点においては優れるものの、厚さが薄くなるほど形成された被膜の品質が悪くなる傾向があるのである。即ち、スパッタリング蒸着法で形成した、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の薄膜は、蒸着時の着地させる成分の被着物への着地が不均一になり、ピット状の欠陥が多く見られるようになるのである。

【0007】

ここで、このピットの存在により、生じる不具合を具体的に説明する。例えば、下部電極として用いる銅箔の片面にスパッタリング蒸着法で酸化タantalの薄膜を誘電体層として形成し、この誘電体層の上に直接上部電極を形成し、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板として用いる場合を想定することにする。かかる場合に誘電体層にピット状の欠陥が存在すると、そのピットの存在位置において、下部電極と上部電極とが短絡して、キャパシタとしての機能を果たさなくなり、製品歩留まりを低下させる要因となるのである。

【0008】

従って、市場では、スパッタリング蒸着法等の乾式法を用いて形成した薄い誘電体層の持つ電気容量の増大効果というメリットを活かしつつ、製品歩留まりを飛躍的に向上させることの出来るキャパシタ層形成用の銅張積層板に用いる構成材及び当該銅張積層板の製造方法が求められてきたのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、以下に示すようなキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔、その誘電体層付銅箔を用いたキャパシタ層形成用の銅張積層板、及びそのキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔の製造方法に想到したのである。

【0010】

(誘電体層付銅箔) 請求項には、「銅箔の片面に誘電体層を備える誘電体層付銅箔において、当該誘電体層は、銅箔の片面上にスパッタリング蒸着法で形成し

た0.5 μm 厚さ以下の無機酸化物スパッタ膜であり、且つ、当該無機酸化物スパッタ膜に生成したピット状欠陥部をポリイミド樹脂で封孔したことを特徴とするキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔。」としている。

【0011】

図1に、このキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔1の断面模式図を示している。即ち、図1(a)に示したように銅箔2の片面側に無機酸化物スパッタ膜3を形成すると、そこにピット状欠陥部4が生じている。そこで、そのピット状欠陥部4をポリイミド樹脂5で封孔することで、無機酸化物スパッタ膜3とポリイミド樹脂5とで構成される誘電体層6が構成され、図1(b-1)及び図1(b-2)のいずれかの形態の誘電体層付銅箔1となるのである。図1(b-1)は、無機酸化物スパッタ膜3のピット状欠陥部4のみをポリイミド樹脂5で埋設して封孔したイメージのものであり、図1(b-2)は、ポリイミド樹脂5が無機酸化物スパッタ3のピット状欠陥部4を埋設して封孔すると共に、無機酸化物スパッタ膜3の表面を薄いポリイミド樹脂層が覆ったイメージのものである。但し、本件明細書において図面中に記載した各層の厚さは、現実の実施品の状態をそのまま反映させたものではなく、説明を分かりやすくするため強調して表示しているのである。また、可能な限り同一の部位を指し示すときは、同じ符号を用いた。

【0012】

まず最初に、本件発明に係るキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔1を構成する銅箔2に関して説明する。銅箔2として用いることが出来るのは、電解法で得られた銅箔、圧延法で得られた銅箔の双方を含む概念として用いている。また、銅箔2を薄くする場合には、図2(a)に示したようなキャリア箔付銅箔7を用いることも可能である。キャリア箔付銅箔7はキャリア箔8と銅箔2とが接合界面層9を介して張り合わされた状態のものであり、このキャリア箔付銅箔7を用いる場合には、キャリア箔付銅箔7の銅箔2の表面に、図2(b-1)及び図2(b-2)に示したように誘電体層6を形成すればよいのである。そして、後述する方法で、誘電体層6の表面に上部電極を形成し、その後キャリア箔を除去すればよいのである。

【0013】

更に、銅箔2に関して言えば、銅箔2は粗化处理や防錆処理を全く行っていない所謂未処理銅箔を用いても、誘電体層6との密着性を向上させるアンカー効果を得るための微細銅粒を付着させる等の粗化处理及び／又は酸化腐食を防止するための防錆処理を適宜組みあわせた表面処理を施した所謂表面処理銅箔を用いても、何ら問題はないのである。本件明細書における図面中には、何ら表面処理していない未処理銅箔を用いた場合を示しているのである。

【0014】

次に、無機酸化物スパッタ膜3は、酸化アルミニウム、酸化タンタル、チタン酸バリウムのいずれか1種若しくは2種以上を用いる事が望ましいのである。無機酸化物スパッタ膜3は、誘電体として使用可能な金属酸化物を用いれば、特に限定を要するものではないが、スパッタリング蒸着法を用いる場合の膜厚の均一性、取扱いの容易さを考慮すれば、酸化アルミニウム、酸化タンタル、チタン酸バリウムのいずれか1種若しくは2種以上を用いて形成することが好ましいのである。この無機酸化物スパッタ膜3が誘電体層6を構成するため、この無機酸化物スパッタ膜3の厚さが誘電体層6の厚さを左右し、最終的なキャパシタの電気容量を決めることにもなる。従って、その厚さは薄いほど望ましいのであるが、現実には0.1 μm 以上の厚さとしなければ、無機酸化物スパッタ膜3のピット状欠陥部4が極めて多くなり、膜厚の均一性が良好とは言えないのである。更に、ここで用いるスパッタリング蒸着法に用いる諸条件である真空度、ターゲット配置、スパッタイオン種、クリーニングスパッタの有無等は、装置の特性を考慮して、任意に定めればよく、特に限定を要すべき事項はない。

【0015】

そして、無機酸化物スパッタ膜3の厚さは、0.5 μm 以下の場合を対象としている。0.5 μm 以下の無機酸化物スパッタ膜の場合に、ピット状欠陥部4が生じやすくなるためである。即ち、0.5 μm を超えた厚さとなると、ポリイミド樹脂での封孔を要するレベルのピット状欠陥部4が生じにくくなるのである。

【0016】

更に、ピット状欠陥部4の封孔処理に用いるポリイミド樹脂は、ポリイミド樹

脂成分のみで構成したものでも、ポリイミド樹脂成分中に誘電体フィラーを分散させたものを用いても構わないのである。誘電体フィラーを含有させる事で、誘電体層 6 の誘電率を高く、キャパシタとしての電気容量を大きくすることが可能となるのである。この誘電体フィラーに関しては、以下の製造方法において詳説する事にする。

【0017】

(誘電体層付銅箔の製造方法) 本件発明に係る誘電体層付銅箔の製造方法は、基本的に、以下の①及び②の工程を経るのである。即ち、① 銅箔の片面にスパッタリング蒸着法を用いて、 $0.5\mu\text{m}$ 厚さ以下の無機酸化物スパッタ膜を形成する。②そして、ポリイミド樹脂の電着塗装法により、当該無機酸化物スパッタ膜に生成したピット状欠陥部をポリイミド樹脂で埋設し封孔するのである。

【0018】

スパッタリング蒸着法に関しては、特に説明を要するものではないと考えるため、ここではポリイミド樹脂の電着塗装法に関して説明する。ポリイミド樹脂の電着塗装法は、無機酸化物スパッタ膜上へ均一でピンホール等の欠陥のない被膜を形成でき、しかも、ピット状欠陥部の複雑で微細な凹部形状への埋設目的にも使用可能なのである。

【0019】

このとき従来のポリイミド樹脂は、溶剤に殆ど溶解しないため、その前駆体であるポリアミド酸の状態で、電着塗装を行い、高温加熱することで脱水環化してポリイミド膜を形成するものであった。ところが、ポリアミド酸が分解しやすく不安定である。従って、本件発明では、ペンダントカルボキシル基含有溶剤可溶性のマルチブロックポリイミドを用いたアニオン電着塗装用組成等のポリイミド電着液を用いて行うことが好ましいのである。従って、このような種類のポリイミド電着液は、市場に於いて調達することが可能であり、市販のポリイミド電着液にも非常に優れた性能を備えたものがある。

【0020】

当該ポリイミド電着液を用いて無機酸化物スパッタ膜上にポリイミド被膜を形成しようとする場合、無機酸化物スパッタ膜の種類によっては、電着性が異なる

。従って、ポリイミド被膜を形成する被覆体である無機酸化物スパッタ膜の種類によって、ポリイミド電着液の調製を必要とするものである。一般的に、無機酸化物スパッタ膜上に電着塗装法でポリイミド被膜を形成しようとする場合、図1 (b-1) に示すように無機酸化物スパッタ膜のピット状欠陥部の埋設のみを行おうとすると、ポリイミド電着液中のマルチブロックポリイミドのコロイド粒子の粒子径が細かい程、埋設性能には優れると考えられ、溶剂量を増量する等してコロイド粒子の微細化を図る必要がある。ところが、図1 (b-2) に示すように、無機酸化物スパッタ膜のピット状欠陥部の埋設及び均一被膜を形成する場合には、埋設という作用と均一な被膜形成という作用を同時に達成する必要があるため、ポリイミド電着液中のマルチブロックポリイミドのコロイド粒子の粒子径が適度なものである必要があると思われる。また、マルチブロックポリイミドのコロイド粒子の粒子径と形成できる被膜厚さとも密接な関係が存在するものである。従って、これらのことを考慮して、図1 (b-2) に示した誘電体層付銅箔を製造する場合には、ポリイミド電着液中のコロイド粒子の径は、最終的に目的とするポリイミド被膜厚さ、均一電着性、埋設性との均衡を保てる適正領域に調整する必要があるのである。

【0021】

そして、ポリイミド樹脂の電着塗装法は、ポリイミド電着液中に誘電体フィラーを含有させた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いることも可能である。図1 (b-1) に示した誘電体層付銅箔の場合には、必ずしもピット状欠陥部に誘電体フィラーが侵入して存在する必要はなく、特にポリイミド樹脂が層状になった図1 (b-2) に示した誘電体層付銅箔のポリイミド樹脂層が形成される場合に有効である。

【0022】

このときに用いる誘電体フィラーには、「平均粒径 D_{IA} が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末」を用いる事が

好ましいのである。

【0023】

本来であれば、本件発明の場合、このポリイミド電解液中に分散混合させる誘電体フィラーの分散性までを考慮して、ポリイミド電解液の溶液性状を決定すべきと言える。ところが、現在の技術レベルで、均一で欠陥のない良好なポリイミド被膜を形成できるマルチブロックポリイミドを含んだポリイミド電着液の種類には限界があり、その組成の調製範囲にも限界があるのである。

【0024】

そこで、本件発明者等は、誘電体フィラーの粉体性状を改善することで、ポリイミド電着液中への誘電体フィラー粉体の良好な分散性を確保することとしたのである。本件発明で用いる誘電体フィラーは、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜中に分散して存在させるものであり、最終的にキャパシタの誘電体層として機能し、キャパシタ形状に加工したときのキャパシタの電気容量を増大させるために用いるのである。この誘電体フィラーには、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}-\text{Ti})\text{O}_3$ （通称PZT）、 $\text{PbLaTiO}_3 \cdot \text{PbLaZrO}$ （通称PLZT）、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （通称SBT）等のペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の誘電体粉を用いるのである。

【0025】

そして、この誘電体フィラーの粉体特性は、まず粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲のものである必要がある。ここで言う粒径は、粉粒同士がある一定の2次凝集状態を形成しているため、レーザー回折散乱式粒度分布測定法やBET法等の測定値から平均粒径を推測するような間接測定では精度が劣るものとなるため用いることができず、誘電体フィラーを走査型電子顕微鏡（SEM）で直接観察し、そのSEM像を画像解析し得られる平均粒径を言うものである。本件明細書ではこの時の粒径を D_{IA} と表示している。なお、本件明細書における走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察される誘電体フィラーの粉体の画像解析は、旭エンジニアリング株式会社製のIP-1000PCを用いて、円度しきい値10、重なり度20として円形粒子解析を行い、平均粒径 D_{IA} を求めたものである。

【 0 0 2 6 】

更に、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて D_{50}/D_{IA} で表される凝集度の値が 4.5 以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末であることが求められる。

【 0 0 2 7 】

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる重量累積 50% における粒径のことであり、この重量累積粒径 D_{50} の値が小さいほど、誘電体フィラー粉の粒度分布の中で微細な粉粒の占める割合が多いことになる。本件発明では、この値が $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが求められる。即ち、重量累積粒径 D_{50} の値が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合には、どのような製造方法を採用した誘電体フィラー粉であれ、凝集の進行が著しく以下に述べる凝集度を満足するものとはならないのである。一方、重量累積粒径 D_{50} の値が $1.0 \mu\text{m}$ を越える場合には、本件発明の目的とするところであるプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラーとしての使用が不可能となるのである。即ち、内蔵キャパシタ層を形成するのに用いる両面銅張積層板の誘電体層は、通常 $10 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の厚さのものであり、ここに誘電体フィラーを均一に分散させるためには $2.0 \mu\text{m}$ が上限となるのである。

【 0 0 2 8 】

本件発明における重量累積粒径 D_{50} の測定は、誘電体フィラー粉をメチルエチルケトンに混合分散させ、この溶液をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置 *Micro Trac HRA 9320-X100* 型（日機装株式会社製）の循環器に投入して測定を行った。

【 0 0 2 9 】

ここで凝集度という概念を用いているが、以下のような理由から採用したものである。即ち、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる重量累積粒径 D_{50} の値は、真に粉粒の一つ一つの径を直接観察したものではないと考えら

れる。殆どの誘電体粉を構成する粉粒は、個々の粒子が完全に分離した、いわゆる単分散粉ではなく、複数個の粉粒が凝集して集合した状態になっているからである。レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、凝集した粉粒を一個の粒子（凝集粒子）として捉えて、重量累積粒径を算出していると言えるからである。

【0030】

これに対して、走査型電子顕微鏡を用いて観察される誘電体粉の観察像を画像処理することにより得られる平均粒径 D_{IA} は、SEM観察像から直接得るものであるため、一次粒子が確実に捉えられることになり、反面には粉粒の凝集状態の存在を全く反映させていないことになる。

【0031】

以上のように考えると、本件発明者等は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法の重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{IA} とを用いて、 D_{50}/D_{IA} で算出される値を凝集度として捉えることとしたのである。即ち、同一ロットの銅粉において D_{50} と D_{IA} との値が同一精度で測定できるものと仮定して、上述した理論で考えると、凝集状態のあることを測定値に反映させる D_{50} の値は、 D_{IA} の値よりも大きな値になると考えられる（現実の測定に置いても、同様の結果が得られる）。

【0032】

このとき、 D_{50} の値は、誘電体フィラー粉の粉粒の凝集状態が全くなるとすれば、限りなく D_{IA} の値に近づいてゆき、凝集度である D_{50}/D_{IA} の値は、1に近づくことになる。凝集度が1となった段階で、粉粒の凝集状態が全く無くなった単分散粉と言えるのである。但し、現実には、凝集度が1未満の値を示す場合もある。理論的に考え真球の場合には、1未満の値にはならないのであるが、現実には、粉粒が真球ではないために1未満の凝集度の値が得られることになるようである。

【0033】

本件発明では、この誘電体フィラー粉の凝集度が4.5以下であることが求められる。この凝集度が4.5を越えると、誘電体フィラーの粉粒同士の凝集レベルが高くなりすぎて、上述したポリイミド電着液との均一混合が困難となるので

ある。

【0034】

誘電体フィラー粉の製造方法として、アルコキシド法、水熱合成法、オキサレート法等のいずれの製造方法を採用しても、一定の凝集状態が不可避免的に形成されるため、上述の凝集度を満足しない誘電体フィラー粉が発生し得るものである。特に、湿式法である水熱合成法の場合には、凝集状態の形成が起こりやすい傾向にある。そこで、この凝集した状態の粉体を、一粒一粒の粉粒に分離する解粒処理を行うことで、誘電体フィラー粉の凝集状態を、上述の凝集度の範囲とすることが可能なのである。

【0035】

単に解粒作業を行うことを目的とするのであれば、解粒の行える手段として、高エネルギーボールミル、高速導体衝突式気流型粉碎機、衝撃式粉碎機、ゲージミル、媒体攪拌型ミル、高水圧式粉碎装置等種々の物を用いることが可能である。ところが、誘電体フィラー粉とポリイミド電着液との混合性及び分散性を確保するためには、以下に述べる誘電体フィラー含有ポリイミド電着液としての粘度低減を考えるべきである。誘電体フィラー含有ポリイミド電着液の粘度の低減を図る上では、誘電体フィラーの粉粒の比表面積が小さく、滑らかなものとすることが求められる。従って、解粒は可能であっても、解粒時に粉粒の表面に損傷を与え、その比表面積を増加させるような解粒手法であってはならないのである。

【0036】

このような認識に基づいて、本件発明者等が鋭意研究した結果、二つの手法が有効であることが見いだされた。この二つの方法に共通することは、誘電体フィラーの粉体の粉粒が装置の内壁部、攪拌羽根、粉碎媒体等の部分と接触することを最小限に抑制し、凝集した粉粒同士の相互衝突を行わせることで、解粒が十分可能な方法という点である。即ち、装置の内壁部、攪拌羽根、粉碎媒体等の部分と接触することは粉粒の表面を傷つけ、表面粗さを増大させ、真球度を劣化させることにつながり、これを防止するのである。そして、十分な粉粒同士の衝突を起こさせることで、凝集状態にある粉粒を解粒し、同時に、粉粒同士の衝突による粉粒表面の平滑化の可能な手法を採用できるのである。

【0037】

その一つは、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、ジェットミルを利用して解粒処理するのである。ここで言う「ジェットミル」とは、エアの高速気流を用いて、この気流中に誘電体フィラー粉を入れ、この高速気流中で粉粒同士を相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。

【0038】

また、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、そのストイキオメトリを崩すことのない溶媒中に分散させたスラリーを、遠心力を利用した流体ミルを用いて解粒処理するのである。ここで言う「遠心力を利用した流体ミル」を用いることで、当該スラリーを円周軌道を描くように高速でフローさせ、このときに発生する遠心力により凝集した粉粒同士を溶媒中で相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。このようにすることで、解粒作業の終了したスラリーを洗浄、濾過、乾燥することで解粒作業の終了した誘電体フィラー粉が得られることになるのである。以上に述べた方法で、凝集度の調整及び誘電体フィラー粉の粉体表面の平滑化を図ることができるのである。

【0039】

以上述べてきたポリイミド電着液と誘電体フィラーとを混合して、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液とするのである。このときの、ポリイミド電着液と誘電体フィラーとの配合割合は、請求項に記載したように、誘電体フィラー含有ポリイミド電着液中の誘電体フィラーの含有量が、 $50\text{ g/l} \sim 350\text{ g/l}$ であることが望ましい。

【0040】

誘電体フィラーの含有量が、 50 g/l 未満の場合には、キャパシタを構成したときの誘電率の向上効果を得ることができず、誘電体フィラーの含有量が 350 g/l を越えると、形成する誘電体フィラーを含有させたポリイミド被膜（以下、「誘電体フィラー含有ポリイミド被膜」と称する。）中のポリイミド樹脂の含有率が低くなりすぎて、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜自体が脆くなり、誘電体層の強度が低下することになるのである。

【0041】

そして、この誘電体フィラーとしては、現段階において、粉体としての製造精度を考慮すると、ペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の内、チタン酸バリウムを用いることが好ましい。このときの誘電体フィラーには、仮焼したチタン酸バリウム又は未仮焼のチタン酸バリウムのいずれをも用いることが出来る。高い誘電率を得ようとする場合には仮焼したチタン酸バリウムを用いることが好ましいのであるが、キャパシタの設計品質に応じて選択使用すればよいものである。

【0042】

また更に、チタン酸バリウムの誘電体フィラーが、立方晶の結晶構造を持つものであることが最も好ましい。チタン酸バリウムのもつ結晶構造には、立方晶と正方晶とが存在するが、立方晶の構造を持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーの方が、正方晶の構造のみを持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーを用いた場合に比べて、最終的に得られる誘電体層の誘電率の値が安定化するのである。従って、少なくとも、立方晶と正方晶との双方の結晶構造を併有したチタン酸バリウム粉を用いる必要があると言えるのである。

【0043】

以上に説明してきた誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、金属酸化物スパッタ膜の表面に電着塗装法で誘電体フィラー含有ポリイミド被膜を形成することで、その誘電体フィラー含有ポリイミド被膜の中では誘電体フィラーが偏在することなく均一に分散しており、且つ、誘電体フィラー含有ポリイミド被膜自体も滑らかな表面と均一な膜厚を持ち、欠陥のないものとなるのである。

【0044】

(キャパシタ層形成用の銅張積層板) 本件発明に係るキャパシタ層形成用の銅張積層板は、上述した本件発明に係る誘電体層付銅箔の銅箔層を下部電極形成層として用い、誘電体層上に上部電極形成層を備えることを特徴とした下部電極形成層／誘電体層／上部電極形成層の3層構成をもつ銅張積層板のことである。この銅張積層板10の模式断面を、図3に示している。ここで、銅張積層板という用語を用いたのは、少なくとも一面には銅箔を用いた銅層が存在しているからであり、上部電極形成層11は必ずしも銅で形成した層である必要は無いのである。

。

【0045】

この上部電極形成層 11 は、銅、アルミニウム、銀、金のいずれかの成分を用いたものであることが好ましい。他の金属材を用いることも考えられるが、現段階において、図 1 (b-1) 及び図 1 (b-2) の形態を考慮するに、上部電極形成層 11 は、金属酸化物スパッタ層とポリイミド樹脂層との双方と密着性に優れた金属材を選択使用することが望ましく、これらの要求に合致し電気的特性に優れたものとして銅、アルミニウム、銀、金が優れているのである。

【0046】

この上部電極形成層 11 は、銅に関しては無電解メッキ法、銅箔を張り合わせる方法を採用することも可能であるが、いずれの金属材を用いるかを問わず、スパッタリング蒸着法を用いて乾式で製造することが、誘電体層の厚さを均一に維持するという観点から好ましいのである。

【0047】

更に、上部電極形成層は、金属酸化物スパッタ層又はポリイミド樹脂層との密着性を向上させるために、誘電体層上にバインダ金属層を形成し、当該バインダ金属層上に、上部電極形成層を備える下部電極形成層／誘電体層／バインダ金属層／上部電極形成層の 4 層構成をもつキャパシタ層形成用の銅張積層板とすることも効果的である。従って、このキャパシタ層形成用の銅張積層板 10' の厳密な意味での模式断面図を示すと、図 4 に示すようになる。

【0048】

このバインダ金属層 12 は、非常に薄い $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の金属層であれば十分であり、やはりスパッタリング蒸着法等の乾式法を用いて形成することが最も適した製造方法であると考えられる。そして、上部電極形成層と、金属酸化物スパッタ層又はポリイミド樹脂層との密着性を向上させることの可能なバインダ金属層は、コバルト、クロム、ニッケル、ニッケル-クロム合金、ジルコニウム、パラジウム、モリブデン、タングステン、チタン、アルミニウム、白金のいずれかの素材を用いるのである。また、このバインダ金属層 12 は、接触する層の材質との整合性を考えて、上述したいずれかの素材を複数の層状にして、用いることも可能である。

【0049】

【発明の実施の形態】

以下に、プリント配線板のキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造を通して、本件発明を説明する。

【0050】

第1実施形態: 本実施形態においては、以下に示した製造フローに従いキャパシタ層形成用の銅張積層板を製造した。本実施形態では、下部電極形成層となる銅箔として、公称厚さ $18\mu\text{m}$ の表面処理を行っていないベリーロープロファイル(VLP)銅箔を用いた。

【0051】

＜誘電体層付銅箔の製造＞ まず、 $70\text{mm}\times 70\text{mm}$ サイズの銅箔の表面を2N硫酸溶液(室温)で酸洗処理して、汚染物及び余分な酸化物を除去し、乾燥させた。そして、酸洗処理の終了した銅箔を、スパッタリング蒸着装置(CFS-12P-100)のチャンバー内に入れた。スパッタリング条件は、チャンバー内を到達真空度 $1.2\times 10^{-3}\text{Pa}$ として、イオンガンにアルゴンガスを $87\text{cm}^3/\text{min}$ の流量で供給するように設定した。そして、最初に酸洗処理の終了した銅箔の表面を、アルゴンイオンで逆スパッタすることによりクリーニングした。この逆スパッタ条件は、逆スパッタ電力 1000W 、逆スパッタ時間 10min. とした。

【0052】

銅箔の表面の逆スパッタが終了すると、スパッタリング蒸着装置のチャンバー内に、酸素ガスを $29\text{cm}^3/\text{min}$ の流量でスローリークして、ターゲットにタンタルターゲットを用い、スパッタ電力 1500W で、プレススパッタ時間 8min. 、スパッタ時間 347.8min. として、銅箔の表面に約 $0.5\mu\text{m}$ 厚さの無機酸化物スパッタ膜としての酸化タンタル被膜を形成した。

【0053】

以上のようにして、片面に酸化タンタル被膜を形成した銅箔を、スパッタリング蒸着装置のチャンバーから取り出し、酸化タンタル被膜のピット状欠陥部のポリイミド樹脂による封孔処理を行った。

【0054】

この封孔処理に用いる電着塗装法ではポリイミド電着液として、株式会社ピーアイ技術研究所製のポリイミド電着液Q-E D-22-10を用いた。このポリイミド電着液を用いて、前記酸化タンタル被膜のピット状欠陥部を埋設し、その表面上にポリイミド樹脂被膜を形成した。このときの電着塗装条件は、ポリイミド電着液の液温を25℃とし、酸化タンタル被膜を形成した銅箔2を陽極、ステンレス板を陰極とし、5Vの直流電圧を印加して、5分間電解することで、ポリイミド樹脂を電着させ、前記酸化タンタル被膜のピット状欠陥部を埋設し、その表面上に約0.2μm厚さのポリイミド樹脂被膜を形成し、水洗し、120℃の温度雰囲気中で30分間保持し、更に当該雰囲気温度を180℃に昇温して30分間保持し、また更に当該雰囲気温度を250℃に昇温して30分間保持しすることにより乾燥して誘電体層付銅箔を得たのである。

【0055】

<キャパシタ層形成用の銅張積層板の製造> 以上のようにして得られた誘電体層付銅箔を用いて、その誘電体層の表面にスパッタリング蒸着法を用いて、上部電極形成層となる0.5μm厚さの銅層を形成した。

【0056】

このときに用いたスパッタリング蒸着装置及び基本的なスパッタリング条件は、前述したと同様であるが、逆スパッタによるクリーニングは省略した。そして、スパッタリング蒸着装置のチャンバー内に配置するターゲットに銅ターゲットを用い、プレスパッタ（プレスパッタ電力1000W、プレスパッタ時間10min.）を行い、製膜スパッタ（スパッタ電力3000W、スパッタ時間9.1min.）を行い、誘電体層3の表面に約0.5μm厚さの上部電極形成層となる銅層を形成した。

【0057】

このようにして、本件発明に係るキャパシタ層形成用の銅張積層板を得たのである。このようにして製造した銅張積層板の状態で、20カ所において、下部電極形成層である銅箔と上部電極形成層との短絡が起こっていないかを調べたが、短絡の起こった箇所を見いだすことは出来なかった。

【0058】

第2実施形態: 本実施形態においては、第1実施形態と同様の方法で、図5に示した製造フローに従いキャパシタ層形成用の銅張積層板を製造した。本実施形態で、第1実施形態と異なるのは、ポリイミド電着液に誘電体フィラーを分散させて用いた点のみである。従って、重複した記載を避けるため異なる部分のみを以下説明する。

【0059】

＜誘電体層付銅箔の製造＞ 銅箔の酸洗処理、及びスパッタリング蒸着法による無機酸化物スパッタ膜である酸化タンタル被膜の形成は第1実施形態と同様である。そして、酸化タンタル被膜を形成した銅箔を、スパッタリング蒸着装置のチャンバーから取り出し、酸化タンタル被膜のピット状欠陥部のポリイミド樹脂による封孔処理を行った。

【0060】

この封孔処理に用いる電着塗装法ではポリイミド電着液に誘電体フィラーを分散させて用いたのである。ここで用いたポリイミド電着液には、第1実施形態と同様のものを用い、このポリイミド電着液中に、以下に示す粉体特性を持つ誘電体フィラーであるチタン酸バリウム粉を混合分散させた。混合割合は、チタン酸バリウムが、上述の誘電体フィラー含有ポリイミド電着液のポリイミド固形分の80wt%となるようにした。

【0061】

誘電体フィラーの粉体特性

平均粒径 (D_{IA})	0.25 μm
重量累積粒径 (D_{50})	0.5 μm
凝集度 (D_{50}/D_{IA})	2.0

【0062】

以上のようにして製造した誘電体フィラー含有ポリイミド電着液を用いて、前記酸化タンタル被膜のピット状欠陥部を埋設し、その表面上に誘電体フィラーが内部に分散した状態のポリイミド樹脂被膜を形成した。このときの電着塗装条件は、ポリイミド電着液の液温を25℃とし、酸化タンタル被膜を形成した銅箔を

陽極、ステンレス板を陰極とし、5 Vの直流電圧を印加して、5分間電解することで、ポリイミド樹脂を電着させ、前記酸化タンタル被膜のピット状欠陥部を埋設し、その表面上に約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのポリイミド樹脂被膜を形成し、以下第1実施形態と同様の方法で水洗、乾燥することで、誘電体層付銅箔1を得たのである。

【0063】

＜キャパシタ層形成用の銅張積層板の製造＞ 以上のようにして得られた誘電体層付銅箔1を用いて、その誘電体層3の表面に第1実施形態と同様の方法でスパッタリング蒸着法を用いて、上部電極形成層となる $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの銅層を形成したのである。このようにして製造した銅張積層板の状態では、20カ所において、下部電極形成層となる銅箔と上部電極形成層との短絡が起こっていないかを調べたが、短絡の起こった箇所を見いだすことは出来なかった。

【0064】

第3実施形態： 本実施形態においては、第1実施形態の上部電極形成層を形成する前に、誘電体層の表面にバインダー金属層を形成した点が異なるのみである。従って、第1実施形態と重複する箇所についての説明は省略することとする。

【0065】

＜誘電体層付銅箔の製造＞ この工程に関しては、第1実施形態と全く同様である。従って、ここでの説明は省略する。

【0066】

＜キャパシタ層形成用の銅張積層板の製造＞ 以上のようにして得られた誘電体層付銅箔1を用いて、その誘電体層3の表面にスパッタリング蒸着法を用いて、まずバインダー金属層として $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのクロム層を形成した。

【0067】

このときに用いたスパッタリング蒸着装置及び基本的なスパッタリング条件は、前述したと同様であるが、逆スパッタによるクリーニングは省略した。そして、スパッタリング蒸着装置のチャンバー内に配置するターゲットにクロムターゲットを用い、プレスパッタ（プレスパッタ電力1000W、プレスパッタ時間5min.）を行い、製膜スパッタ（スパッタ電力2000W、スパッタ時間1.

3 min.) を行い、誘電体層 3 の表面に約 $0.3 \mu\text{m}$ 厚さの上部電極形成層となるクロム層を形成した。このようにして、本件発明に係るキャパシタ層形成用の銅張積層板を得たのである。

【0068】

そして、更に、第 1 実施形態と同様の条件で上部電極形成層となる銅層を形成し銅張積層板とした。そして、更に第 1 実施形態と同様に銅張積層板の状態、20 カ所において、下部電極形成層となる銅箔と上部電極形成層との短絡が起こっていないかを調べたが、短絡の起こった箇所を見いだすことは出来なかった。

【0069】

第 4 実施形態： 本実施形態においては、第 2 実施形態の上部電極形成層を形成する前に、誘電体層の表面にバインダー金属層を形成した点が異なるのみである。従って、第 2 実施形態と重複する箇所についての説明は省略することとする。

【0070】

<誘電体層付銅箔の製造> この工程に関しては、第 2 実施形態と全く同様であり、誘電体フィラーが内部に分散した状態のポリイミド樹脂被膜を形成した。従って、ここでの説明は省略する。

【0071】

<キャパシタ層形成用の銅張積層板の製造> 以上のようにして得られた誘電体層付銅箔を用いて、第 3 実施形態と同様に、その誘電体層の表面にスパッタリング蒸着法を用いて、まずバインダー金属層として $0.3 \mu\text{m}$ 厚さのクロム層を形成した。

【0072】

そして、更に、第 1 実施形態と同様のスパッタリング条件で、 $0.5 \mu\text{m}$ 厚さの銅層を形成し上部電極形成層としたのである。このようにして製造した銅張積層板の状態、20 カ所において、下部電極形成層である銅箔と上部電極形成層との短絡が起こっていないかを調べたが、短絡の起こった箇所を見いだすことは出来なかった。

【0073】

比較例： この比較例では、第 1 実施形態とほぼ同様の製造フローに従いキャパ

シタ層形成用の銅張積層板を製造した。本比較例で、第1実施形態と異なるのは、誘電体層がポリイミド樹脂による封孔処理を行っていない点である。従って、誘電体層は、酸化タンタル薄膜のみで構成されたものである。

【0074】

＜誘電体層付銅箔の製造＞ 銅箔2の酸洗処理、及びスパッタリング蒸着法による酸化タンタル被膜の形成は第1実施形態と同様である。そして、酸化タンタル被膜を形成した銅箔を、スパッタリング蒸着装置のチャンバーから取り出した。この状態で誘電体層付銅箔として用いたのである。

【0075】

＜キャパシタ層形成用の銅張積層板の製造＞ 以上のようにして得られた誘電体層付銅箔を用いて、その誘電体層の表面に第1実施形態と同様の方法でスパッタリング蒸着法を用いて、上部電極形成層となる $0.5\mu\text{m}$ 厚さの銅層を形成したのである。このようにして製造した銅張積層板の状態で、20カ所において、下部電極形成層である銅箔と上部電極形成層との短絡が起こっていないかを調べたが、短絡が起こっている箇所を8箇所を見いだすことが出来た。

【0076】

【発明の効果】

本件発明に係る誘電体層付銅箔は、誘電層の構成に高誘電率の金属酸化物スパッタ膜を用いても、ポリイミド樹脂によって当該スパッタ膜に生ずるピット状欠陥部を埋設し、場合によっては金属酸化物スパッタ膜を被覆するため金属酸化物スパッタ膜の損傷を防止することが可能となる。また、この誘電体層付銅箔を用いて製造したキャパシタ層形成用の銅張積層板は、誘電体層が薄くとも均一な厚さを持ち、下部電極と上部電極との短絡の発生を有効に防止できるのである。結果として、高い誘電率を持ち、キャパシタとしての静電容量の向上が図れることになり、欠陥も少ないことから品質安定性が著しく向上することになるのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本件発明に係る誘電体層付銅箔の断面模式図。

【図 2】

銅箔の替わりキャリア箔付銅箔を用いた場合のキャリア箔を備えた誘電体層付銅箔の断面模式図。

【図 3】

キャパシティ層形成用の銅張積層板の断面模式図。

【図 4】

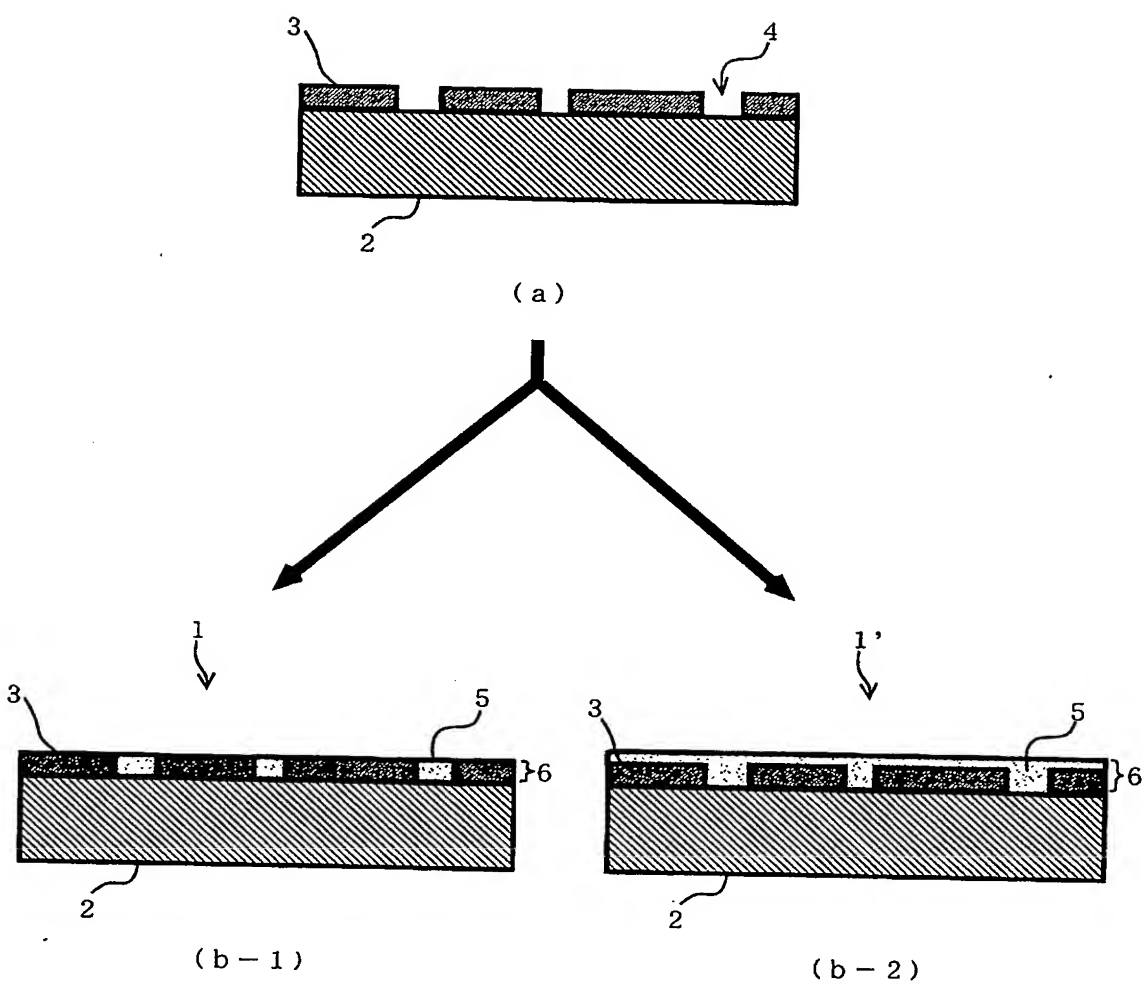
キャパシティ層形成用の銅張積層板の断面模式図。

【符号の説明】

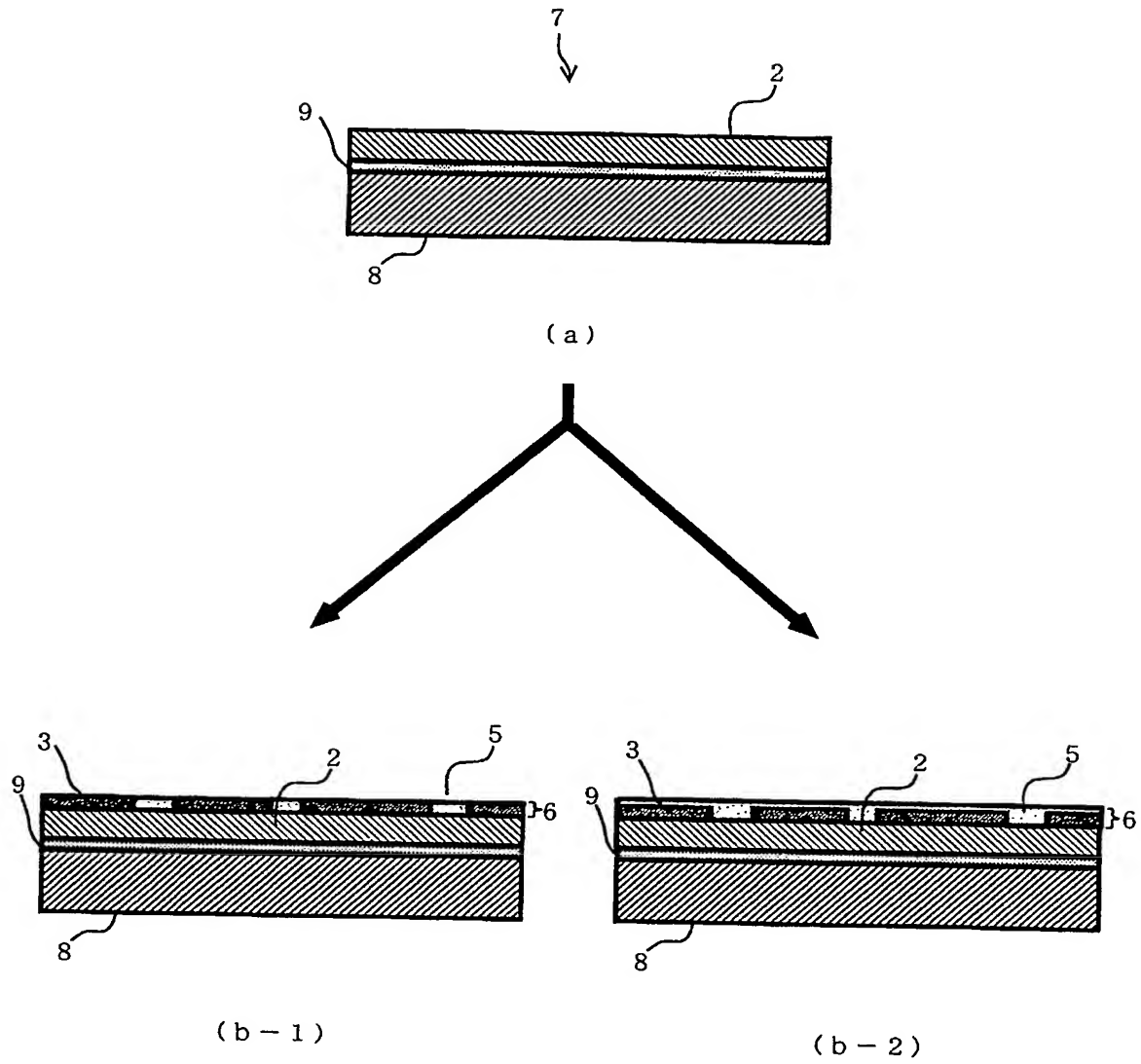
- 1 誘電体層付銅箔
- 2 銅箔（下部電極形成層）
- 3 無機酸化物スパッタ膜
- 4 ピット状欠陥部
- 5 ポリイミド樹脂（被膜）
- 6 誘電体層
- 7 キャリア箔付銅箔
- 8 キャリア箔
- 9 接合界面層
- 10 銅張積層板
- 11 上部電極形成層
- 12 バインダー金属層

【書類名】 図面

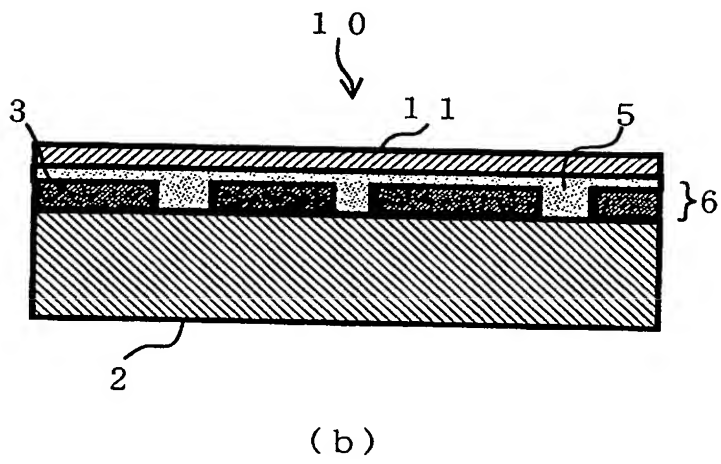
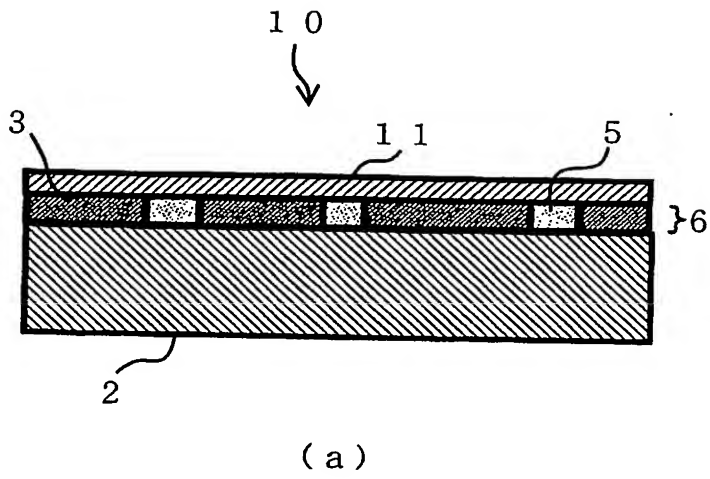
【図1】



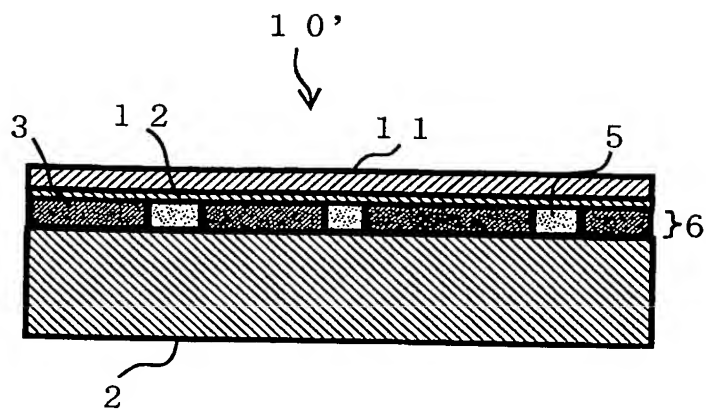
【図2】



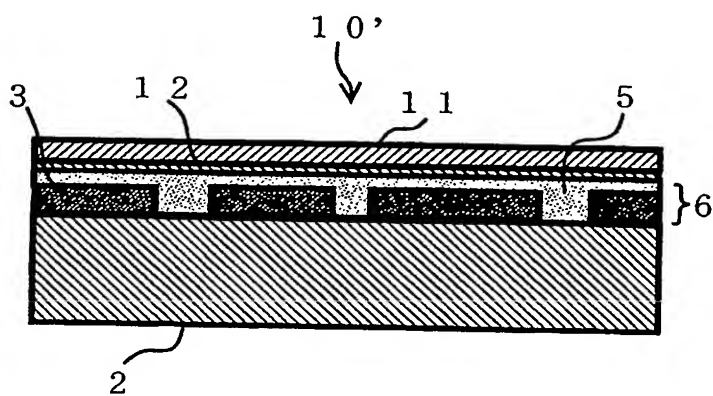
【図3】



【図4】



(a)



(b)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スパッタリング蒸着法等を用いた薄い誘電体層の持つ電気容量の増大効果を活かし、製品歩留まりを飛躍的に向上させる誘電体層付銅箔等を提供する。

【解決手段】 銅箔 2 の片面に誘電体層 6 を備える誘電体層付銅箔 1, 1' において、当該誘電体層 6 は、銅箔 2 の片面上にスパッタリング蒸着法で形成した 0.5 μ m 厚さ以下の無機酸化物スパッタ膜であり、且つ、当該無機酸化物スパッタ膜に生成したピット状欠陥部 4 をポリイミド樹脂 5 で封孔したことを特徴とするキャパシタ層形成用の誘電体層付銅箔 1, 1' を用いる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 8 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 1 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 月 1 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号

氏 名

三井金属鉱業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.